

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

08.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年 9月 9日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-263191  
[ST. 10/C]: [JP 2002-263191]

REC'D 23 OCT 2003

WIPO

PCT

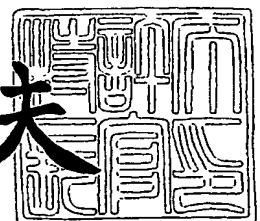
出 願 人  
Applicant(s): バブコック日立株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 B276112540

【提出日】 平成14年 9月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01D 53/34

【発明者】

【住所又は居所】 広島県呉市宝町 6 番 9 号 バブコック日立株式会社  
呉事業所内

【氏名】 中本 隆則

【発明者】

【住所又は居所】 広島県呉市宝町 6 番 9 号 バブコック日立株式会社  
呉事業所内

【氏名】 勝部 利夫

【発明者】

【住所又は居所】 広島県呉市宝町 3 番 3 6 号 バブコック日立株式会社  
呉研究所内

【氏名】 吉川 博文

【特許出願人】

【識別番号】 000005441

【氏名又は名称】 バブコック日立株式会社

【代表者】 二宮 敏

【代理人】

【識別番号】 100076587

【弁理士】

【氏名又は名称】 川北 武長

【電話番号】 03-3639-5592

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006688

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9006602

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排煙処理システム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ボイラから排出される排煙により燃焼用空気を加熱する空気予熱器と、該空気予熱器から排出される排煙により熱媒を加熱する熱回収器と、該熱回収器から排出される排煙中の煤塵を捕集する集塵器と、該集塵器から排出される排煙を湿式処理する湿式排煙処理装置と、該湿式排煙処理装置から排出される排煙を熱媒により加熱する再加熱器と、該再加熱器と前記熱回収器との間に前記熱媒を循環させる熱媒循環管路とを備えた排煙処理システムにおいて、前記集塵器、前記湿式排煙処理装置および前記再加熱器のいずれか 1 つ以上から排出される排煙中の重金属濃度を測定し、該重金属濃度が所定の範囲となるように前記熱回収器の出口排煙温度を調整する温度制御手段を前記熱媒循環管路に設けたことを特徴とする排煙処理システム。

【請求項 2】 前記温度制御手段は、前記再加熱器と前記熱回収器との間に循環させる熱媒循環流量を調整する手段、前記熱媒を冷却する手段、前記熱媒を加熱する手段およびの前記熱回収器に通流する熱媒管路の入口と出口を短絡するバイパス管を設置し、該バイパス管内の熱媒流量を調整する手段のいずれか 1 つ以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の排煙処理システム。

【請求項 3】 ボイラから排出される排煙により燃焼用空気を加熱する空気予熱器と、該空気予熱器から排出される排煙中の煤塵を捕集する集塵器と、該集塵器から排出される排煙を湿式処理する湿式排煙処理装置を備えた排煙処理システムにおいて、前記湿式排煙処理装置から排出される排煙中の重金属濃度を測定し、該重金属濃度が所定の範囲となるように前記湿式排煙処理装置の吸収液の pH、酸化空気流量、排水流量のいずれか 1 つ以上を調整する制御手段を設けたことを特徴とする排煙処理システム。

【請求項 4】 ボイラから排出される排煙により燃焼用空気を加熱する空気予熱器と、該空気予熱器から排出される排煙により熱媒を加熱する熱回収器と、該熱回収器から排出される排煙中の煤塵を捕集する集塵器と、該集塵器から排出される排煙を湿式処理する湿式排煙処理装置と、該湿式排煙処理装置から排出さ

れる排煙を熱媒により加熱する再加熱器と、該再加熱器と前記熱回収器との間に前記熱媒を循環させる熱媒循環管路とを備えた排煙処理システムにおいて、前記集塵器から排出される排煙中の重金属濃度を測定し、該重金属濃度が所定の範囲となるように前記熱回収器の出口排煙温度を調整し、かつ前記湿式排煙処理装置から排出される排煙中の重金属濃度を測定し、該重金属濃度が所定の範囲となるように前記湿式排煙処理装置の吸収液の pH、酸化空気流量、排水流量のいずれか1つ以上を調整する制御手段を設けたことを特徴とする排煙処理システム。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、排煙処理システムに係り、特に煙突から排出される排煙中の重金属濃度を低減するため、湿式排煙処理装置から排出される排煙を再加熱するための熱回収器を、バグフィルターや電気集塵器などの集塵装置の上流側に配置して集塵装置の入口排煙温度を低く抑えた排煙処理システムに関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

石炭などの化石燃料中には、人体に有害な重金属が微量ながら含まれており、これを燃焼した際にその多くは気体となる。火力発電所などでは、石炭などを燃焼した際に発生する排煙中の窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ )、硫黄酸化物 ( $\text{SO}_x$ ) および煤塵の大部分を除去した後に煙突から大気中に排出している。しかし、一部の重金属は排煙中の煤塵を捕集するための集塵装置や硫黄酸化物を除去するための脱硫装置では完全には除去されない。石炭中に含まれている重金属で煙突から排出されやすい元素としては、揮発性の高い水銀、セレン、砒素、クロム、鉛などが挙げられる。これらの元素は煙突から排出される時点での排ガス中の濃度は高くないが、その毒性の強さから処理技術の普及が望まれている。例えば、排ガス中の水銀を除去する方法としては、ゴミ焼却炉から排出される排ガス中の水銀処理方法が提案されている（特公平6-61424号公報、特公平6-104182号公報）。これは、ゴミ焼却炉からの排ガス中により高濃度の水銀が含まれているためである。上記公報に示された技術では、吸収液または固体吸収剤を排ガス中に噴霧し、排ガス

中の水銀を吸収剤で捕集し、排ガス中のばい塵などとともに水銀を捕集した吸収剤を後流のバグや電気集塵機などの集塵装置で回収する。また、水銀を除去するためにバグフィルターの前流で活性炭粉末を噴霧し、後流のバグフィルターで回収する方法が提案されている (Felsvang K. et al. : Activated carbon injection in spray dryer/ESP/FF for mercury and toxics control : Fuel Process. Tech. 39 PP.417-430 (1994))。

### 【0003】

しかし、これらの従来技術では、吸収液または固体吸収剤を排ガス中に噴霧する装置および吸収液または固体吸収剤と排ガスをある程度の時間（通常数秒）接触させるための反応器が必要になり、その設置スペースを確保する必要がある。また、吸収液または固体吸収剤が高価であり、処理コストが高くなるという問題があることが判明した。

【特許文献1】 特公平6-061424号公報

【特許文献2】 特公平6-104182号公報

### 【0004】

#### 【発明が解決しようとする課題】

すなわち上記の従来技術では、高価な吸収液または固体吸収剤の消費量が多いばかりでなく、吸収液または固体吸収剤を排ガス中に噴霧する装置および反応器が必要になり、その設置スペースを確保する必要がある。本発明の目的は、これらの課題を解決し、経済的に重金属を除去することができる排煙処理システムを提案することにある。

### 【0005】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明の課題は、次の手段により解決することができる。すなわち本発明は、まず、ボイラから排出される排煙により燃焼用空気を加熱する空気予熱器と、この空気予熱器から排出される排煙により熱媒を加熱する熱回収器と、この熱回収器から排出される排煙中の煤塵を捕集する集塵器と、この集塵器から排出される排煙を湿式処理する湿式排煙処理装置と、この湿式排煙処理装置から排出される排煙を熱媒により加熱する再加熱器と、この再加熱器と前記熱回収器との間に前

記熱媒を循環させる熱媒循環管路とを備えた排煙処理システムを対象とする。そして、前記集塵器、前記湿式排煙処理装置および前記再加熱器のいずれか1つ以上から排出される排煙中の特定の成分を測定し、該成分濃度が所定の範囲となるように前記熱回収器の出口排煙温度を調整する温度制御手段を前記熱媒循環管路に設けたことにより、燃焼する石炭の組成（重金属の含有量ほか）や熱回収器の入口排煙温度が変動しても、大気中に排出する排ガス中の重金属濃度を所定の範囲に抑えることができる。この場合において、温度制御手段は、前記再加熱器と前記熱回収器との間に循環させる熱媒循環流量を調整する手段、前記熱媒を冷却する手段、前記熱媒を加熱する手段およびの前記熱回収器に通流する熱媒管路の入口と出口を短絡するバイパス管を設置し、該バイパス管内の熱媒流量を調整する手段のいずれか1つ以上を用いることにより実現できる。なお、前記熱回収器の出口排煙温度を制御するこれらの手段は、特開平09-122438号公報や特開平11-347332号公報に記載されている方法を用いることができる。

#### 【0006】

または、本発明は、ボイラから排出される排煙により燃焼用空気を加熱する空気予熱器と、該空気予熱器から排出される排煙中の煤塵を捕集する集塵器と、該集塵器から排出される排煙を湿式処理する湿式排煙処理装置とを備えた排煙処理システムを対象とする。そして、前記湿式排煙処理装置から排出される排煙中の特定の成分を測定し、該成分濃度が所定の範囲となるように前記湿式排煙処理装置の吸収液のpH、酸化空気流量、排水流量のいずれか1つ以上を調整する手段を用いることにより実現できる。

#### 【0007】

本発明において、排ガス中の重金属はボイラ内の高温域ではそのほとんどが気体として存在するが、排ガス温度が低くなると灰粒子などの固体粒子表面に付着しやすくなる。これは、その元素および化合物は温度が低いほど蒸気圧も低くなり、気体として存在しにくくなるからである。このため、排煙中の煤塵を捕集するための集塵装置では排ガス温度が低いほど重金属が灰粒子とともに回収できる。回収した灰中の重金属は必要に応じて灰から除去・回収することも可能であるし、灰粒子から溶出しないように安定化することも可能である。しかし、集塵装

置での排ガス温度が低くなりすぎると、灰粒子が凝集しやすくなり、集塵装置下部の灰回収部（ホッパー）から排出しにくくなるという問題も生じる。このため、集塵装置から灰が安定に回収可能な排ガス温度条件で、排煙中の重金属濃度を測定し、該成分濃度が所定の範囲となるように熱回収器出口（集塵装置入口）での排ガス温度を調整することにより、煙突から大気中に放出される重金属濃度を制御することができる。

#### 【0008】

また、前記集塵装置で除去されなかった重金属を含む排ガスは、後流の湿式排煙処理装置に入り、吸収液により排ガス中の亜硫酸ガス（ $\text{SO}_2$ ）が除去される。この際に、重金属の一部が吸収液に吸収される。本発明者らが詳細に研究したところ、重金属の除去効率に吸収液の pH、酸化空気流量、吸収液中の重金属濃度が影響することが判明した。すなわち、pH および吸収液中の重金属濃度が低いほど、また酸化空気流量が多いほど湿式脱硫装置での重金属の除去効率が高くなる。このため、大気に放出される排ガス中の重金属濃度が高い場合は、吸収液の pH を下げる、排水量を増加する、または酸化空気を増加することで対応できる。このようにして、湿式脱硫装置から排出される排煙中の特定の重金属成分を測定し、前記湿式排煙処理装置の吸収液の pH、酸化空気流量、排水流量のいずれか 1 つ以上を調整することにより煙突から大気中に放出される重金属濃度を制御することができる。

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

次に、本発明を実施例を用いてさらに詳細に説明する。

##### 実施例 1

図 1 に本発明の一実施の形態の排煙処理システムの構成図を示す。図 1 に示すように、本実施の形態の排煙処理システムは、ボイラ 1 からの排出される排煙は脱硝装置 2 に導入され、ここにおいて排煙中の窒素酸化物が除去された後、空気予熱器 3 に導かれる。空気予熱器 3 に導かれた排煙は、ボイラ 1 へ供給される燃焼用空気と熱交換され、例えば、 $120 \sim 155^{\circ}\text{C}$  に冷却されて熱回収器 11 に導入される。熱回収器 11 に導入された排煙の熱は、熱交換により伝熱管内を流



れる熱媒に回収され、例えば75～110℃に冷却されて電気集塵器4に導かれ、ここで排煙中の煤塵の大半が捕集される。電気集塵器4を通った排煙は、誘引ファン5により昇圧されて湿式排煙処理装置の一例であるスプレ式石灰石-石膏法の湿式脱硫装置6に導入され、気液接触により排煙中のSO<sub>x</sub>が除去される。湿式脱硫装置6において飽和ガス温度にまで冷却された排煙は、再加熱器13により昇温され、脱硫ファン7を介して煙突8から排出される。再加熱器13は、熱回収器11と同様に熱媒が通流される伝熱管を備えた熱交換器であり、排煙は伝熱管内を流れる熱媒と熱交換により、例えば90～110℃に昇温される。また、熱回収器11と再加熱器13の伝熱管は、熱媒循環管路15-1、15-2によって連通され、ポンプ10により熱回収器11と再加熱器13との間に熱媒が循環されるようになっている。煙突8入口での排ガス中の重金属濃度は測定装置9により測定され、その測定値に基づいて熱回収器11出口（電気集塵器4入口）の排ガス温度を制御する。

#### 【0010】

このように、図1に示す排煙処理システムは、熱回収器11出口（電気集塵器4入口）での排ガス温度を制御することにより、排ガス中の重金属の除去効率を高くすることができる。

図2に、本発明の特長部に係る熱回収器と再加熱器の熱媒循環系統の詳細図を示す。熱回収器11と再加熱器13のそれぞれの伝熱管12と伝熱管14は、熱媒循環管路15-1、15-2により環状に連結され、その管路の途中に設けられた循環ポンプ10により、それらの伝熱管12、14内に熱媒が循環されるようになっている。伝熱管12、14は、熱交換の効率を向上させるために、フィンチューブ等が用いられる。熱媒循環管路15-2には、管路の熱媒の膨張を吸収するために熱媒タンクが設置されている。

#### 【0011】

熱回収器11出口（電気集塵器4入口）の排ガス温度を制御する具体的な方法は下記のものが挙げられる。

熱回収器11の出口排煙温度を制御するために、熱媒バイパスライン16が設けられ、熱回収器11の出口排煙温度を計測する温度計17の信号により、熱回

収器 11 の出口排煙温度が設定値以上となるように、流量調整弁 18 の開度を調整して熱回収量を制御している。また、熱媒循環管路 15-2 には熱交換器 19 が接続され、ここに蒸気または冷却水を供給管 20 から流量調整弁 21 の開度を調整して流すことにより熱回収器 11 の出口排煙温度を制御する。

#### 【0012】

ポンプ 10 の流量を調整することにより熱回収器 11 の出口排煙温度を制御することも可能である。例えば、測定装置 9 により測定された値が所定の値より高い場合は、ポンプ 10 の流量を増加して熱回収器 11 と再加熱器 13 との間の熱交換量を増加し、熱回収器 11 出口（電気集塵器 4 入口）の排ガス温度を下げる。しかし、ポンプ 10 の流量を減少させて熱回収器 11 と再加熱器 13 との間の熱交換量を減少させると、再加熱器 13 出口の排ガス温度が低下し、伝熱管 14 の表面に湿式脱硫装置のミストが飛散して付着し、腐食の原因となることもある。

#### 【0013】

図 1 および 2 に示した実施例で熱回収器 11 出口（電気集塵器 4 入口）の排ガス温度を所定の値に調整し、煙突 8 入口での排ガス中の重金属濃度を測定装置 9 により測定した。表 1 にその結果を示す。ただし、80℃での値をベースに相対値で示す。

#### 【0014】

【表 1】

排ガス中の重金属水銀濃度分析結果（－）				
排ガス温度(℃)	80	100	120	140
水銀	1.0	1.5	2.5	3.5
セレン	1.0	1.4	2.2	3.0

#### 実施例 2

図 1 に示した排煙処理システムにおいて、脱硫装置 6 の操作条件の内、吸収液の pH、酸化空気流量、排水流量のいずれか 1 つ以上を調整することにより大気に放出される排ガス中の重金属濃度を制御できる。

#### 【0015】

図3に脱硫装置6の詳細構造図を示す。集塵装置（図示せず）で除去されなかった重金属を含む排ガスは、入口ダクト31より脱硫塔本体33に導入され、出口ダクト32より排出される。この間、脱硫塔には吸収液循環ライン34を通じてポンプ35から送られる吸収液が複数のスプレーノズル36から噴霧され、吸収液と排ガスの気液接触が行われる。このとき吸収液は排ガス中の $\text{SO}_2$ を吸収し、亜硫酸カルシウムを生成する。亜硫酸カルシウムを生成した吸収液は循環タンク37に溜まり、攪拌機38によって攪拌されながら、空気供給管39から供給される空気により吸収液中の亜硫酸カルシウムが酸化され石膏を生成する。石灰石などの脱硫剤は石灰石スラリー槽40からポンプ41により石灰石供給管42を通じて循環タンク37内の吸収液に添加される。石灰石の供給量は吸収液循環ライン34に設置されたpH計43の指示値に基づいてバルブ44により調整される。石灰石及び石膏が共存するタンク内の吸収液の一部は、石膏抜き出し管45より脱水機46に送られ、石膏が回収され、ろ液の一部は戻り配管47を通じて循環タンク37内に戻され、残りは排水管48より系外へ排水として排出される。

## 【0016】

図3に示した脱硫装置の吸収液のpHを変化させた場合の脱硫装置出口排ガス中の水銀濃度を測定した結果を表2に示す。ただし、pH4.5での値をベースにした相対値で示す。pHが低いほど脱硫装置出口排ガス中の水銀濃度が低い。ただし、吸収液のpHが低くなると脱硫性能が低下するので、液ガス比（L/G）を増加させる必要がある。

## 【0017】

【表2】

排ガス中の重金属水銀濃度分析結果（－）				
pH	4.5	5.0	5.5	6.0
水銀	1.0	2.5	3.5	5.0

図3の系統図において、吸収液中の亜硫酸カルシウムは循環タンク37内で空気供給管39から供給される空気により酸化されて石膏となる。この際、酸化空

気量が十分でないと亜硫酸カルシウムが残留し、重金属の除去率が低下する。表 3 に吸収液の亜硫酸濃度を変化させた場合の脱硫装置出口排ガス中の水銀濃度を測定した結果を示す。但し、亜硫酸濃度 0.0 (mmol/L) の値をベースにした相対値で示す。亜硫酸濃度が高くなると脱硫装置出口排ガス中の水銀濃度が高くなる傾向がある。

【0018】

【表 3】

排ガス中の重金属水銀濃度分析結果 (一)				
亜硫酸濃度 (mmol/L)	0.0	1.0	2.0	3.0
水銀	1.0	2.0	4.5	6.0

また、図 3 に系統図を示したとおり、脱硫吸収液は脱水機 46 に送られ、石膏が回収され、ろ液の一部は戻り配管 47 を通じて循環タンク 37 内に戻される。このため、脱硫装置で除去された重金属の一部は吸収液中に濃縮する。表 4 に吸収液の水銀濃度を変化させた場合の脱硫装置出口排ガス中の水銀濃度を測定した結果を示す。但し、水銀濃度 0.03 (mg/L) の値をベースにした相対値で示す。吸収液中の重金属濃度が高くなるとその除去性能も低下するので、より高い除去性能を得るには排水管 48 より系外へ排水として排出される量を増加させる必要がある。

【0019】

【表 4】

排ガス中の重金属水銀濃度分析結果 (一)				
水銀濃度 (mg/L)	0.03	0.1	0.2	0.3
水銀	1.0	2.5	3.5	4.5

このように、大気に放出される排ガス中の重金属濃度が高い場合は、吸収液の pH を下げる、排水量を増加する、酸化空気を増加することで対応可能である。

なお、上記実施例では、電気集塵器を使用した例を示しているが、電気集塵器の代わりにバグフィルターを用いることも可能である。

## 【0020】

また、上記実施例では述べていないが、図1および2の熱回収器11の伝熱管12表面に付着した灰粒子などの固体粒子を除去するために、空気や蒸気を吹き付けて除去する装置（スートブロー）を設置している。スートブローを使用すると一時的に排ガス中の煤塵濃度が増加し、それに伴って排ガス中の重金属濃度も増加するので、スートブローを運転するタイミングも考慮することが好ましい。

## 【0021】

## 【発明の効果】

本発明によれば、経済的に煙突から排出される排煙中の重金属濃度を低減することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明システムの基本系統を示す図。

## 【図2】

本発明システムの詳細構造図。

## 【図3】

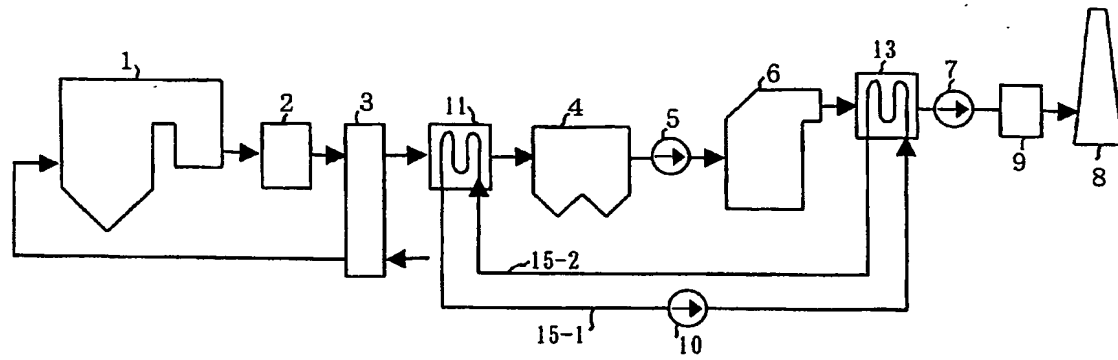
本発明システムの詳細構造図。

## 【符号の説明】

1…ボイラ、2…脱硝装置 3…空気予熱器、4…電気集塵器、5…誘引ファン、6…湿式脱硫装置、7…脱硫ファン、8…煙突、9…測定装置、10…ポンプ、11…熱回収器、12…伝熱管、13…再加熱器、14…伝熱管、15…熱媒循環管路、16…熱媒バイパスライン、17…温度計、18…流量調整弁、19…熱交換器、20…供給管、21…流量調整弁、31…入口ダクト、32…脱硫塔本体、33…出口ダクト、34…吸収液循環ライン、35…ポンプ、36…スプレーノズル、37…循環タンク、38…攪拌機、39…空気供給管、40…石灰石スラリー槽、41…ポンプ、42…石灰石供給管、43…pH計、44…バルブ、45…石膏抜き出し管、46…脱水機、47…戻り配管、48…排水管。

【書類名】 図面

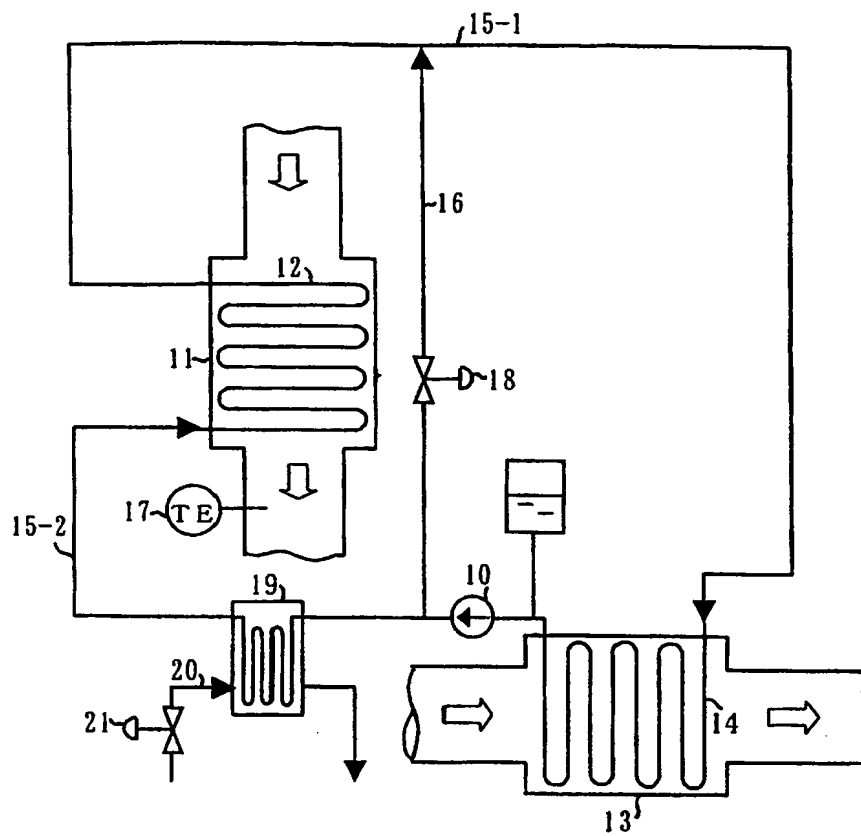
【図 1】



1 … ボイラ  
2 … 脱硝装置  
3 … 空気予熱器  
4 … 電気集塵器  
5 … 誘引ファン  
6 … 湿式脱硫装置  
7 … 脱硫ファン

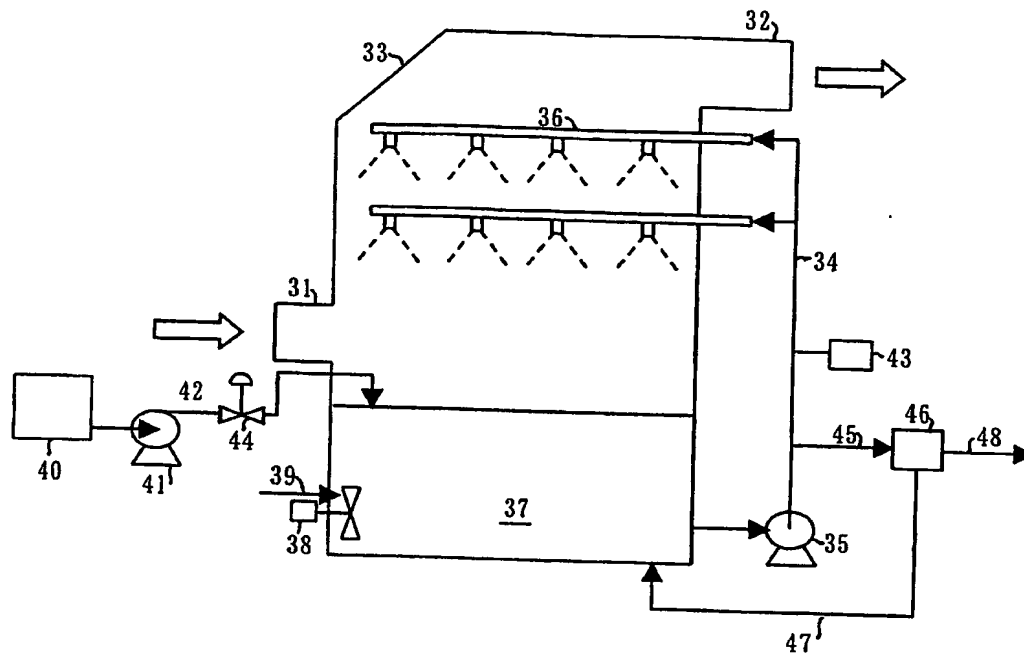
8 … 煙突  
9 … 測定装置  
10 … ポンプ  
11 … 熱回収器  
13 … 再加熱器  
15 (15-1、15-2) … 熱媒循環管路

【図 2】



- 12 … 伝熱管
- 14 … 伝熱管
- 16 … 熱媒バイパスライン
- 17 … 温度計
- 18 … 流量調整弁
- 19 … 熱交換器
- 20 … 供給管
- 21 … 流量調整弁

【図 3】



31...入口ダクト  
 32...出口ダクト  
 33...脱硫塔本体  
 34...吸収液循環ライン  
 35...ポンプ  
 36...スプレーノズル  
 37...循環タンク  
 38...攪拌機  
 39...空気供給管

40...石灰石スラリー槽  
 41...ポンプ  
 42...石灰石供給管  
 43...pH計  
 44...バルブ  
 45...石膏抜き出し管  
 46...脱水機  
 47...戻り配管  
 48...排水管。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 経済的に重金属を除去することができる排煙処理システムを提案すること。

【解決手段】 ボイラ 1 から排出される排煙により燃焼用空気を加熱する空気予熱器 3 と、空気予熱器から排出される排煙により熱媒を加熱する熱回収器 11 と、熱回収器から排出される排煙中の煤塵を捕集する集塵器 4 と、集塵器から排出される排煙を処理する湿式排煙処理装置と、この装置から排出される排煙を熱媒により加熱する再加熱器 13 と、再加熱器 13 と熱回収器 11 との間に熱媒を循環させる熱媒循環管路 15 とを備えた排煙処理システムにおいて、集塵器 4、湿式排煙処理装置 6 および再加熱器 13 のいずれか 1 つ以上から排出される排煙中の重金属濃度を測定し、測定値が所定の範囲となるように熱回収器の出口排煙温度を調整する温度制御手段を熱媒循環管路に設けたこと。

【選択図】 図 1

特願 2002-263191

出願人履歴情報

識別番号

[000005441]

1. 変更年月日  
[変更理由]

住所  
氏名

1998年 5月 6日

住所変更

東京都港区浜松町二丁目4番1号  
バブコック日立株式会社